

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-097477
(43)Date of publication of application : 02.04.2002

(51)Int.Cl.

C10G 73/06
C10G 73/32

(21)Application number : 2000-326180

(71)Applicant : TOHO CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.2000

(72)Inventor : MATSUI YUICHI
HAGA NAOKI
HIRAIDE AKIYUKI

(54) NOVEL DEWAXING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To develop a dewaxing method which uses a chlorine-free dewaxing auxiliary effective for all types (light type, heavy type, and bright stock) of wax-containing hydrocarbon oils in the solvent dewaxing method.

SOLUTION: This dewaxing method uses a random or block copolymer of a 2-4C olefin and an alkyl (meth)acrylate whose alkyl group has 1-22 carbon atoms as the dewaxing auxiliary. The dewaxing auxiliary to be used in this method shows effects on all types of wax-containing hydrocarbon oils singly. Further, the dewaxing auxiliary is chlorine-free, and accordingly environmentally friendly and has no fear of the corrosion of equipments even if it should be decomposed.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-97477

(P2002-97477A)

(43)公開日 平成14年4月2日 (2002.4.2)

(51)Int.Cl.⁷

C 10 G 73/06
73/32

識別記号

F I

マークコード(参考)

C 10 G 73/06
73/32

審査請求 未請求 請求項の数5 書面 (全8頁)

(21)出願番号 特願2000-326180(P2000-326180)

(71)出願人 000221797

東邦化学工業株式会社

東京都中央区明石町6番4号

(22)出願日 平成12年9月21日 (2000.9.21)

(72)発明者 松井 雄一

神奈川県横須賀市浦郷町5-2931 東邦化
学工業内

(72)発明者 羽賀 尚樹

神奈川県横須賀市浦郷町5-2931 東邦化
学工業内

(72)発明者 平出 明幸

神奈川県横須賀市浦郷町5-2931 東邦化
学工業内

(54)【発明の名称】 新規脱ロウ方法

(57)【要約】

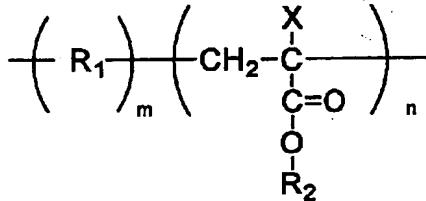
【課題】 溶剤脱ロウ法において、全ての種類の(ライ
ト系、ヘビー系、ライトストック)含ロウ炭化水素油
に有效的な塩素フリーの脱ロウ助剤を使用した脱ロウ方法
を開発する。

【解決手段】 炭素数2乃至4のオレフィンとアルキル
基の炭素数が1乃至22のアルキル(メタ)アクリート
とのランダムまたはブロック共重合物を脱ロウ助剤とし
て使用した脱ロウ方法。本発明方法で使用する脱ロウ助
剤は、単独で全ての種類の含ロウ炭化水素に効果を示
す。また、塩素フリーであるため環境にやさしく、万一
分解した場合でも装置腐食の心配がない。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 含ロウ炭化水素油及び脱ロウ助剤を脱ロウ溶剤に溶解し、冷却することによりワックスを析出させ、析出したワックスを液体／固体分離方法により除去*

*し、脱ロウ油を得るという脱ロウ方法において、化1で示されるブロックまたはランダム共重合体を脱ロウ助剤として使用することを特徴とした脱ロウ方法。



R₁は炭素数2乃至4の炭化水素基

R₂は炭素数1乃至22の炭化水素基

Xは水素原子又はメチル基

m及びnは1乃至60,000の整数

【請求項2】 化1において、m:nが3:1乃至5:1の範囲である請求項1に記載の脱ロウ方法。

【請求項3】 化1で示されるブロックまたはランダム共重合体の重量平均分子量が、60,000乃至1,500,000である請求項1または請求項2に記載の脱ロウ方法。

【請求項4】 化1において、Xが水素原子であり、R₁がエチレン基である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の脱ロウ方法。

【請求項5】 化1において、Xが水素原子であり、R₁がエチレン基であり、R₂がエチル基である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の脱ロウ方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、潤滑油製造工程において、溶剤脱ロウ法で脱ロウ助剤を使用する脱ロウ方法に関するものであり、特に脱ロウ工程において含ロウ炭化水素油と脱ロウ助剤を脱ロウ溶剤に溶解させて冷却し、含ロウ炭化水素油に存在するワックスを析出させ、析出したワックスを液体／固体分離方法により分離を行ない、脱ロウ油を生成させるという工程の溶剤脱ロウ方法において、脱ロウ助剤を使用する脱ロウ方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に原油から炭化水素油を製造するには、まず原油を常圧蒸留し、その残油を更に減圧蒸留することにより、低粘度から高粘度までの各種含ロウ炭化水素油及び減圧蒸留残油に分離する。また、減圧蒸留残油からこれらをさらに溶剤脱れき処理し、アスファルト分を除去することにより、最も粘度の高い含ロウ炭化水素油であるブライストックを製造することができる。こうして得られた各種粘度の含ロウ炭化水素油は、溶剤抽出、水素化精製及び脱ロウの組み合わせ、又は水素化分解、溶剤抽出、水素化精製及び脱ロウの組み合わせ等、一連の処理工程にかけられ、炭化水素油となる。こ

れら上記の製造工程のうち脱ロウ工程は、含ロウ炭化水素油中のロウ分を除去し、低流動点の炭化水素油を製造する工程を言う。

【0003】工業的に脱ロウ工程を行なう場合は途中プレスろ過を行なう時がある。この場合、含ロウ炭化水素油を溶剤不存在下で冷却しワックスを析出させて、これをプレスろ過する。一般的にプレスろ過工程を含む脱ロウ法では、粘度による制限のためライト系含ロウ炭化水素油しか処理できない。そのため、一般的には、ライト系、ヘビー系等の処理が可能な溶剤脱ロウ法が用いられる。溶剤脱ロウ法は、含ロウ炭化水素油、脱ロウ溶剤及び脱ロウ助剤を溶解し冷却を行ないながらワックスを析出させ、スラリーを形成させる。このスラリーを固体／液体分離機（ろ過、遠心分離等）に供給し、分離後脱ロウ溶剤を取り除き脱ロウ油を得る。

【0004】溶剤脱ロウ法に使用する脱ロウ溶剤は、炭化水素類（プロパン、プロピレン、ブタン、ベンタンなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）及びその混合物）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン）、ケトン類と芳香族炭化水素との混合物（MEK／トルエン及びアセトン／ベンゼン）がある。

【0005】溶剤脱ロウ工程で処理能力の制限する因子にスラリーからのワックスろ過速度がある、この速度は40析出したワックスの結晶構造により影響を受ける。析出したワックスの結晶構造は、脱ロウ工程における操作条件によって影響される。特に冷却速度、攪拌速度、冷却温度等条件の変化により同じ含ロウ炭化水素油でも析出したワックスの寸法、結晶構造、結晶中における油等の状態は著しく変化し、ろ過速度及び脱ロウ油の収率に影響を及ぼす。特に含ロウ炭化水素油がブライストックの場合、ワックス結晶は微細であるためろ過による分離において、ろ過速度低下、脱ロウ油収率の減少、微細結晶の通過による脱ロウ油の流動点上昇、フィルターの詰まり等、度々トラブルを生じてきた。ろ過速度及び脱

ロウ油収率向上には種々のプロセス上の改良が行なわれているが容易な操作でかつ効果の大きな方法に脱ロウ助剤を添加する方法が実施されている。特にプロパン脱ロウのような自己冷却式の脱ロウ法では脱ロウ助剤を添加することが必須とされてきた。

【0006】脱ロウ方法に用いる脱ロウ助剤には、これまで下記の技術が公知の技術となっている。特公昭45-15379、特公昭49-26922、特開昭54-11104には、エチレン酢酸ビニル共重合物とポリアルキルアクリレートもしくは、ポリアルキルメタアクリレートとの混合使用による効果が記載されている。特開昭45-15379、特公昭49-46361、特開昭53-129202には、アルキルナフタレン縮合物、もしくはポリアルキルメタアクリレートとの混合の使用による効果が記載されている。特開昭53-121804、特開昭53-121803には、 α -オレフィン重合体、または α -オレフィンと酢酸ビニルとの共重合体の使用による効果が記載されている。特開昭40-4210、特開昭54-123102、特開昭57-30792、特開平7-316567には、ポリアルキルアクリレートの使用による効果が記載されている。特開昭55-89392には、ポリビニルビロイドンの使用による効果が記載されている。特開昭60-217218、特開昭61-247793には、フマル酸ジアルキルと酢酸ビニルとの共重合体の使用による効果が記載されている。特公平7-116454には、炭素数10~26個のアルキル鎖長を有し数平均分子量3,000~500,000のポリアルキルアクリレートと炭素数10~20個のアルキル鎖長を有し数平均分子量5,000~20,000ポリアルキルメタアクリレートの混合による使用が記載されている。

【0007】これらの従来技術のうち、特公昭49-26922、特開昭54-11104、特開昭53-121804、特開昭53-121803、特開昭60-217218、特開昭61-247793では反応性の二重結合を持つ化合物（反応性モノマー）と酢酸ビニルとの共重合物の脱ロウ助剤としての使用が示されている。酢酸ビニル基をもつ化合物は、熱等により分解し、酢酸を生成することがある。酢酸は、鉄はもとよりSUS等の金属に対し腐食性もつため、装置に対する不安材料となる場合がある。

【0008】また、特開昭45-15379、特公昭49-46361ではアルキルナフタレン縮合物の脱ロウ助剤としての使用が示されている。アルキルナフタレン縮合物は、一般に塩素化パラフィンを原料にし、フリーデルクラフツ反応によって得られるため、これに含有される塩素分は皆無とはいえない。近年あらゆる分野で塩素フリーの製品が強く望まれるようになってきている。

【0009】さらに、特公平7-116454では、ポリアルキルアクリレートのアルキル基部分の炭素数16

以上が50%以上であるが、このようにポリアルキルアクリレートの混合量が比較的多くなると助剤自身の流動点が高くなり取扱いが困難になる。またプロパン脱ロウでは、あまり充分な効果は得られなかった。

【0010】加えて、従来技術に記載のポリアルキル（メタ）アクリレートの脱ロウ助剤としての使用では、ライト系、ヘビー系、ライトストック全ての含ロウ炭化水素油に対し充分であるとは言えず、さらに有効な助剤を使用した脱ロウ方法が求められている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする問題は、従来技術で記載した脱ロウ助剤を用いた脱ロウ方法では含ロウ炭化水素油の種類により汎用性がなく、又はこれらの化合物が構造上・製造上回避することができない短所（塩素を含有していること、分解時の生成物が装置を腐食すること等）が存在することにある。つまり、従来技術の助剤を用いた脱ロウ方法、例えばポリアルキル（メタ）アクリレートまたはこれらの混合物の使用では、単独でライト系・ヘビー系・ライトストック含ロウ炭化水素油のすべてに効果が認められるものではなく、このため製造上塩素化合物を含有することを回避できないアルキルナフタレン縮合物または構造上分解時に低分子酸を遊離する可能性のある反応性モノマー／酢酸ビニル共重合物の使用が必要になってしまう。

【0012】

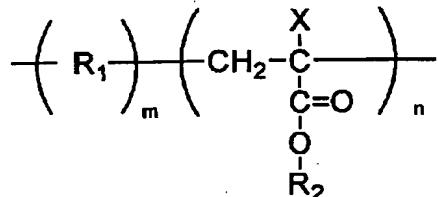
【課題を解決するための手段】本発明者は、これら上記の問題を解決するため鋭意検討した結果本発明に達した。すなわち溶剤脱ロウ法において、本発明に記載の脱ロウ助剤を用いた脱ロウ方法は、ライト系はもとより、ヘビー系、ライトストックなどすべての含ロウ炭化水素油に対しても効果的である。つまりは、ろ過速度・脱ロウ油収率を向上させる事ができる、という発見に基づくものである。さらに本発明方法で使用される脱ロウ助剤は、一般的にオレフィンとアルキル（メタ）アクリレートを原料として合成されるため、塩素分を含有せず、万一熱等により分解した場合でも、構造上遊離する低分子化合物はアルカノールであり、装置に対する腐食性はほとんど皆無と言える。

【0013】本発明の脱ロウ方法は、脱ロウ助剤を用いた溶剤脱ロウ法である。たとえば、溶剤としては常温で気体の炭化水素類（プロパン、プロピレン、ブタン、ブテンなど）を使用する脱ロウ方法、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）等及びその混合物）を使用する脱ロウ方法、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン等）を使用する脱ロウ方法、ケトン類と芳香族炭化水素との混合物（MEK/トルエン、アセトン/ベンゼン等）を使用する脱ロウ方法等において脱ロウ助剤を使用する脱ロウ方法である。

【0014】本発明は、含ロウ炭化水素油及び脱ロウ助

剤を脱ロウ溶剤に溶解し、冷却することによりワックスを析出させ、析出したワックスを液体／固体分離方法により除去し、脱ロウ油を得るという脱ロウ方法に使用される脱ロウ助剤の内、化1で示されるブロックまたはランダム共重合体を脱ロウ助剤として用いることを特徴とした脱ロウ方法に関する。

化1



式中、Xは水素原子またはメチル基、R₁は炭素数2乃至4の炭化水素基、R₂は炭素数1乃至22の炭化水素基、m及びnは1乃至60,000の整数を示す。

【0015】R₁の具体例としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が考えられる。R₂の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、ドコシル基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ベンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ドデシレン基、トリデシレン基、テトラデシレン基、ペンタデシレン基、ヘキサデシレン基、ヘプタデシレン基、オクタデシレン基、ノナデシレン基、エイコシレン基、ドコシレン基等が考えられる。

【0016】R₁は単一であっても良いが、複数の炭化水素基が混在していても良い。たとえば、エチレンとプロピレンの共重合構造、エチレンとブチレンの共重合構造、プロピレンとブチレンの共重合構造をもつことが可能であり、エチレンとプロピレンとブチレンの共重合構造をもつことも可能である。

【0017】同様に、Xは水素原子またはメチル基の單一でも、水素原子とメチル基が混在していても良い。また、R₂についても単一であっても、複数の炭化水素基が混在していても良い。つまり、アルキル炭素数の異なるアクリレートとメタクリレートの共重合構造をもつことも可能である。

【0018】さらに、化1においてm:nが3:1乃至50:1の範囲であることが望ましい。分子量が大きく、mの比率が非常に大きいと含脱ロウ炭化水素油または脱ロウ溶剤への溶解性が悪化することがある。また、化1で示されるブロックまたはランダム共重合体の重量平均分子量は60,000乃至1,500,000であることが好ましい。重量平均分子量が60,000より小さい時は、脱ロウ助剤としての性能が発揮できない場

合があり、重量平均分子量が1,500,000より大きい時は、含脱ロウ炭化水素油または脱ロウ溶剤への溶解性が悪化する。

【0019】また、実使用上好ましくは、式1中の炭化水素基R₁が水素原子であり、さらに好ましくは式1中の炭化水素基R₁が水素原子でありR₂がエチル基の化合物である。この化合物は、エチレンとエチルアクリレートとの共重合物であり、この化合物が実使用上有利である理由は、すでにコマーシャルベースで生産されているために、比較的安価で入手でき、製品の物性が安定しているという点にある。本発明は、上記の構造をもつ助剤を、炭素数含ロウ炭化水素油の脱ロウ工程に脱ロウ助剤として用いることを特徴とする。

【0020】本発明で用いる脱ロウ助剤を得るためにには様々な方法がある。たとえば、アルキル基の炭素数が1乃至22のアルキル(メタ)アクリレートまたはその混合物と炭素数が2乃至4のオレフィンまたはその混合物を一般的な触媒で共重合して得る方法がある。特に、エチレン・エチルアクリレート共重合物(EEA)としては、市販品として三井デュポンボリケミカル製の「EV AFLEX EEA」、日本ユニカー製の「NUCコポリマーEEA」等がある。

【0021】化1で示される化合物のR₂(炭化水素基)の炭素数を制御するために、オレフィン及び希望する炭素数の炭化水素基及び水酸基をもつ化合物と(メタ)アクリル酸とのエステルを共重合物することは有用であるが、上記のEEAと希望する炭素数をもつアルコールとのエステル交換反応によって、変化させることも可能である。たとえば、炭化水素基Rの炭素数を18にする場合は、EEAとステアリルアルコールを既存技術の方法でエステル交換して得ることもできる。

【0022】上記によって得られた高分子は、取扱いが容易なようにするために、脱ロウ助剤との反応性をもたない鉛油等で10~80%の濃度に希釈を行なうことが好ましい。

【0023】本発明に関する脱ロウ助剤の添加方法は、冷却前に含ロウ炭化水素油中に均一に溶解されていれば特に限定はされず、脱ロウ溶剤中にあらかじめ溶解しておくことも作業効率の点で好ましい。尚、本発明に関する脱ロウ助剤は、本発明の効果を損なわない範囲で他の脱ロウ助剤を添加しても良い。脱ロウ性能上(濾過速度、脱ロウ油収率向上の点で)併用可能と考えられるものとしては、ポリアルキルアクリレート、ポリアルキルメタクリレート、アルキルアクリレートとアルキルメタクリレートのコポリマー、アルキルナフタレン縮合物、エチレンと酢酸ビニルの共重合物等が考えられる。特にポリアルキル(メタ)アクリレートは塩素分を含まず、かつ分解時に低分子酸を遊離しないという点で有用である。さらに、化1で示した構造の化合物とアルキル基の炭素数が6乃至22で重量平均分子量が60,000乃至

至1,500,000のポリアルキル(メタ)アクリレート併用することは、固液分離時のろ過性・脱ロウ油の収率を、化1で示した構造の化合物単独で使用した時と比較して向上させる場合が多く、推奨できる。

【0024】

【発明の実施の形態】含ロウ炭化水素油を脱ロウ溶剤に溶かし本発明の脱ロウ助剤を添加し均一にし加熱する。次いで、混合物を所定の温度まで冷却する、この冷却において析出ワックス、脱ロウ油、脱ロウ溶剤、脱ロウ助剤から成るスラリーを生成させ、次いでスラリーをろ過によりワックス分離を行ない、脱ロウ溶剤を除去することにより脱ロウ油を得る。この時のろ過速度、脱ロウ油収率を測定し脱ロウ助剤の性能を評価した。

【0025】

【実施例】以下に実施例、比較例、試験方法、使用例、比較使用例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例、比較例、試験方法、使用例、比較使用例に限定されるものではない。

【0026】実施例1

三井デュポンポリケミカル社製「EVA FLEX EEA」の脱ロウ助剤としての使用は本発明の請求範囲の脱ロウ方法であるが、ハンドリングを容易にするために、ニュートラル100グレードの鉛油に重量比率で10:90(鉛油:「EVA FLEX EEA」)となる溶解したものを本発明方法で用いる助剤(A)とした。

【0027】実施例2

日本ユニカ社製「NUCコポリマーEEA」は本発明の請求範囲の物質であるが、ハンドリングを容易にするために、鉛油に重量比率で10:90(鉛油:「NUCコポリマーEEA」)となるように溶解したものを本発明方法で用いる助剤(B)とした。

【0028】実施例3

三井デュポン社ポリケミカル製「EVA FLEX EEA」を鉛油中に重量比率で10:90(鉛油:「EVA FLEX EEA」)となるように溶解し、ステアリルアルコールを添加し、圧力0.01kPa・温度230°Cでエタノールを除去しつつエステル交換反応を行なった。この操作によって得られた化合物を本発明方法で用いる助剤(C)とした。

【0029】比較例1

アルキル基の炭素数12乃至18(C12=24質量*

*%、C14=23質量%、C16=27質量%、C18=25%)アルキルメタアクリレート50部と鉛油50部を攪拌装置、窒素吹き込み管、温度計、コンデンサーを備えたフラスコに入れ、3時間十分に窒素置換を行ない、開始剤を添加し、100°Cに加熱し、同温度で8時間熟成することにより、重量平均分子量400,000のポリアルキルメタアクリレートを得た。この操作によって得られた化合物を比較の助剤(D)とした。

【0030】比較例2

10 反応容器中へ、塩素化バラフィンとナフタレンを投入し60~65°Cで加熱を行ない、そこへ触媒である無水塩素化アルミニウムを30分間で連続的に滴下した。添加後数分すると、塩酸ガスを激しく発生して反応したが、触媒滴下後5時間でスチームを導入し触媒を分解させた。トルエンを加えてアルミニウムイオンが無くなるまで温塩酸5%水溶液、温水、1%炭酸水素ナトリウム水溶液で良く洗った。残存する水は、トルエンと共に沸脱水して除き無水の状態にした。このとき有機塩素を多少含有していたのでエチレンジアミンを0.5%加えてトルエンの沸点で還流させながら2時間反応させた。その後、冷却して中性となるまで水洗し、トルエンを溜去することにより平均分子量40,000のアルキルナフタレン縮合物を得た。この操作によって得られた化合物を比較の助剤(E)とした。

【0031】試験方法

含ロウ炭化水素油(ライト系、ヘビー系、ライトストック)をノルマルヘキサン(含ロウ炭化水素油に対し3.5倍)に50°Cで加熱し溶解させ、そこへ、上記で合成した脱ロウ助剤を加え攪拌しながら冷却速度2°C/分で-40°Cまで冷却を行なった。その後ワックス、ノルマルヘキサン、脱ロウ油、脱ロウ助剤から成るスラリーを、ジャケット付ブナーロートに-40°Cの冷媒を循環させ、-40°Cにて、600mmHgで減圧ろ過を行なった。この時ろ液量が50mlになった時の時間を測定し、下記の式からろ過速度を求めた。また得られたろ液と、ろ過後ワックスの各々含有するノルマルヘキサンをエバボレーターで減圧トッピングすることにより除去し、それぞれの重量を測定して、下記の式から脱ロウ油収率を求めた。

40 ろ過速度の計算式(m l/s · cm²)

【数1】

$$\frac{50 \text{ (ml)}}{\text{ろ液が } 50 \text{ ml 滲まるまでの時間 (s)} \times \text{有効ろ過面積 (cm}^2\text{)}} = \text{ろ過速度}$$

脱ロウ油収率の計算式(質量%)

※※【数2】

$$\frac{\text{ノルマルヘキサン除去後のろ液質量} \times 100}{\text{ノルマルヘキサン除去後のろ液質量} + \text{ノルマルヘキサン除去後のワックス質量}} = \text{脱ロウ油収率}$$

【0032】使用例1

実施例1で得られた本発明方法で用いる助剤(A)5gを、加温しながらライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解さ

せ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、本発明方法で用いる助剤Aの添加量をライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ2.5質

量%（発明品の助剤としての純分換算で0.25%）に設定し、試験を行なった。

【0033】使用例2

実施例2で得られた本発明方法で用いる助剤（B）5gを、加温しながらライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、本発明方法で用いる助剤Bの添加量をライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ2.5質量%（発明品の助剤としての純分換算で0.25%）に設定し、試験を行なった。

【0034】使用例3

実施例3で得られた本発明方法で用いる助剤（C）5gを、加温しながらライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、本発明方法で用いる助剤Cの添加量をライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ2.5質量%（発明品の助剤としての純分換算で0.25%）に設定し、試験を行なった。

【0035】使用例4

実施例1で得られた本発明方法で用いる助剤（A）を3g及び比較例1で得られた比較の助剤（D）0.4gを加温しながらライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、本発明方法で用いる助剤（A）の添加量をライト系、ヘビー系ライトストック含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ1.5質量%（本発明方法で用いる助剤としての純分換算で0.15%）、比較の助剤D添加量をライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.2質量%（比較の助剤としての純分換算で0.1%）、に設定し、試験を行なった。

【0036】使用例5

実施例2で得られた本発明方法で用いる助剤（B）3g及び比較例1で得られた比較の助剤（D）0.4gを加温しながらライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、本発明方法で用いる助剤Bの添加量をライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ1.5質量%（本発明方法で用いる助剤としての純分換算で0.15%）、比較の助剤D添加量をライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.2質量%（比較の助剤としての純分換算で0.1%）、に設定し、試験を行なった。

【0037】使用例6

実施例3で得られた本発明方法で用いる助剤（C）3g及び比較例1で得られた比較の助剤（D）0.4gを加温しながらライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、本発明方法で用いる助剤Cの添加量をライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ1.5質量%（本発明方法で用いる助剤としての純分換算で0.15%）、比較の助剤（D）添加量をライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.2質量%（比較の助剤としての純分換算で0.1%）、に設定し、試験を行なった。

【0038】比較使用例1

比較例1で得られた比較の助剤（D）1gを、加温しながらライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、比較の助剤（D）の添加量をライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.5質量%（比較の助剤としての純分換算で0.25%）に設定し、試験を行なった。

【0039】比較使用例2

比較例2で得られた比較の助剤（E）0.5gを、加温しながらライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、比較の助剤Eの添加量をライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.25質量%（比較の助剤としての純分換算で0.25%）に設定し、試験を行なった。

【0040】比較使用例3

比較例1で得られた比較の助剤（D）を0.4g及び比較例2で得られた比較の助剤Eを0.3g、加温しながらライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油200gにそれぞれ添加・溶解させ、さらにノルマルヘキサン700mlを加えて溶解させ、試験方法に従い試験を行なった。つまり、比較の助剤（D）の添加量をライト系、ヘビー系、ライトストック系含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.2質量%（比較の助剤としての純分換算で0.1%）、比較の助剤Eの添加量をライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油に対しそれぞれ0.15質量%（比較の助剤としての純分換算で0.15%）、に設定し、試験を行なった。

【0041】比較使用例4

助剤を使用せずにライト系、ヘビー系、ライトストック含ロウ炭化水素油について試験を行なった。

【0042】ライト系含ロウ炭化水素油に対する以上の

使用例1～6、比較使用例1～4で行なった試験の結果を表1に、ヘビー系含ロウ炭化水素油に対する以上の使用例1～6、比較使用例1～4で行なった試験の結果を表2に、ライトストック系含ロウ炭化水素油に対する*

*以上の使用例1～6、比較使用例1～4で行なった試験の結果を表3に示した。

【0043】

【表1】

ライト系含ロウ炭化水素油に対する脱ロウ性能

	脱ロウ助剤	添加量(有効成分換算)(%)	ろ過速度(ml/s ² cm ²)	脱ロウ油収率(%)
使用例1	A	A=0.25	1.5	55
使用例2	B	B=0.25	1.5	55
使用例3	C	C=0.25	1.5	55
使用例4	A/D	A:D=0.15:0.10	1.7	56
使用例5	B/D	B:D=0.15:0.10	1.6	56
使用例6	C/D	C:D=0.15:0.10	1.6	56
比較使用例1	D	D=0.25	1.0	49
比較使用例2	E	E=0.25	1.5	54
比較使用例3	E/D	E:D=0.15:0.10	1.9	52
比較使用例4	無添加	—	0.5	46

【0044】

ヘビー系含ロウ炭化水素油に対する脱ロウ性能

	脱ロウ助剤	添加量(有効成分換算)(%)	ろ過速度(ml/s ² cm ²)	脱ロウ油収率(%)
使用例1	A	A=0.25	0.9	55
使用例2	B	B=0.25	0.8	55
使用例3	C	C=0.25	0.8	55
使用例4	A/D	A:D=0.15:0.10	2.0	58
使用例5	B/D	B:D=0.15:0.10	1.7	57
使用例6	C/D	C:D=0.15:0.10	1.2	56
比較使用例1	D	D=0.25	0.6	52
比較使用例2	E	E=0.25	0.7	52
比較使用例3	E/D	E:D=0.15:0.10	0.9	58
比較使用例4	無添加	—	0.1	45

【0045】

【表3】

ライトストック含ロウ炭化水素油に対する脱ロウ性能

	脱ロウ助剤	添加量(有効成分換算)(%)	ろ過速度(mL/s ² cm ²)	脱ロウ油収率(%)
使用例 1	A	A = 0.25	0.8	57
使用例 2	B	B = 0.25	0.7	57
使用例 3	C	C = 0.25	0.7	56
使用例 4	A/D	A : D = 0.15 : 0.10	1.1	58
使用例 5	B/D	B : D = 0.15 : 0.10	1.0	58
使用例 6	C/D	C : D = 0.15 : 0.10	1.0	57
比較使用例 1	D	D = 0.25	0.2	50
比較使用例 2	E	E = 0.25	0.1	48
比較使用例 3	E/D	E : D = 0.15 : 0.10	0.8	51
比較使用例 4	無添加	—	ろ過不能	—

【0046】

【発明の効果】表1～3より明らかな様に、本発明品の脱ロウ助剤を脱ロウ工程において使用すると、脱ロウ助剤を添加しない時と比較して、ろ過速度を大幅に改良出来る。ライト系含ロウ炭化水素油に対しては、ろ過速度は従来技術の助剤と本発明方法で用いる助剤はほぼ同等

であるが、脱ロウ油収率は大幅に改善される。また、ヘ
20 ビー系含ロウ炭化水素油及びライトストック含ロウ炭化水素油に対しては、ろ過速度・脱ロウ油収率共に従来技術の助剤と比較して、大幅に改善される。これは本発明品による格別の効果である

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-097477
(43)Date of publication of application : 02.04.2002

(51)Int.Cl. C10G 73/06
C10G 73/32

(21)Application number : 2000-326180 (71)Applicant : TOHO CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 21.09.2000 (72)Inventor : MATSUI YUICHI
HAGA NAOKI
HIRAIDE AKIYUKI

(54) NOVEL DEWAXING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To develop a dewaxing method which uses a chlorine-free dewaxing auxiliary effective for all types (light type, heavy type, and bright stock) of wax-containing hydrocarbon oils in the solvent dewaxing method.

SOLUTION: This dewaxing method uses a random or block copolymer of a 2-4C olefin and an alkyl (meth)acrylate whose alkyl group has 1-22 carbon atoms as the dewaxing auxiliary. The dewaxing auxiliary to be used in this method shows effects on all types of wax-containing hydrocarbon oils singly. Further, the dewaxing auxiliary is chlorine-free, and accordingly environmentally friendly and has no fear of the corrosion of equipments even if it should be decomposed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

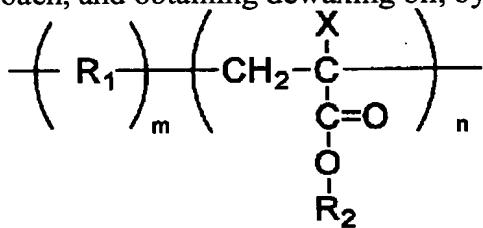
JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The delow approach which dissolved the ** low hydrocarbon oil and the delow assistant in the delow solvent, and was characterized by using the block or random copolymer shown by ** 1 as a delow assistant in the delow approach of removing the wax which the wax was deposited and deposited by the liquid / the solid-state separation approach, and obtaining dewaxing oil, by cooling.



R₁ は炭素数 2 乃至 4 の炭化水素基

R₂ は炭素数 1 乃至 22 の炭化水素基

X は水素原子又はメチル基

m 及び n は 1 乃至 60,000 の整数

** 1

[Claim 2] The delow approach according to claim 1 that the range of m:n is 3:1 thru/or 50:1 in ** 1.

[Claim 3] The delow approach according to claim 1 or 2 that the weight average molecular weight of the block shown by ** 1 or a random copolymer is 60,000 thru/or 1,500,000.

[Claim 4] The delow approach given in claim 1 whose X is a hydrogen atom in ** 1 and whose R1 is ethylene thru/or any 1 term of 3.

[Claim 5] The delow approach given in claim 1 whose R1 is ethylene and whose R2 X is a hydrogen atom in ** 1, and is an ethyl group thru/or any 1 term of 3.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the delow approach which uses a delow assistant by the solvent delow method in a lubricating oil production process. The wax which the ** low hydrocarbon oil and the delow assistant were dissolved in the delow solvent especially in the delow process, it cooled, and the wax which exists in a ** low hydrocarbon oil was deposited, and deposited is dissociated by the liquid / the solid-state separation approach, and it is related with the delow approach which uses a delow assistant in the solvent delow approach of the process of making dewaxing oil generate.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to manufacture a hydrocarbon oil from a crude oil generally, it separates into the ***** low hydrocarbon oil and vacuum distillation residual oil from hypoviscosity to hyperviscosity by carrying out atmospheric distillation of the crude oil first, and carrying out vacuum distillation of the residual oil further. Moreover, the bright stock which are ** low hydrocarbon oils with the highest viscosity can be manufactured by carrying out solvent deasphalting processing of these further from vacuum distillation residual oil, and removing a part for asphalt. In this way, solvent extraction, hydrorefining and the combination of a delow or hydrocracking, solvent extraction, hydrorefining, the combination of a delow, etc. are applied to a series of down stream processing, and the ** low hydrocarbon oil of the obtained various viscosity turns into a hydrocarbon oil. Among the production processes of these above, a delow process removes a part for the low in a ** low hydrocarbon oil, and says the process which manufactures the hydrocarbon oil of the low pour point.

[0003] When performing a delow process industrially, press filtration may be performed the middle. In this case, a ** low hydrocarbon oil is cooled under solvent un-existing, a wax is deposited, and press filtration of this is carried out. By the delow method which generally includes a press filtration process, only a light system ** low hydrocarbon oil can be processed for the limit by viscosity. Therefore, generally the solvent delow method which can process a light system, a heavy system, etc. is used. The solvent delow method deposits a wax, cooling by dissolving a ** low hydrocarbon oil, a delow solvent, and a delow assistant, and makes a slurry form. This slurry is supplied to a solid-state / liquid separators (filtration, centrifugal separation, etc.), the delow solvent after separation is removed, and dewaxing oil is obtained.

[0004] The delow solvent used for the solvent delow method has mixture (MEK / toluene, and an acetone/benzene) with hydrocarbons, ketones (a propane, a propylene, butane, pentane, etc.) (an acetone, a methyl ethyl ketone (MEK), methyl isobutyl ketone (MIBK), and its mixture), aromatic hydrocarbon (benzene, toluene, xylene), ketones, and aromatic hydrocarbon.

[0005] This rate that has the wax filtration velocity from a slurry in the factor which a throughput restricts at a solvent delow process is influenced according to the crystal structure of the depositing wax. The crystal structure of the depositing wax is influenced according to the operating condition in a delow process. Especially the condition of the oil under the dimension of the wax in which the same ** low hydrocarbon oil also deposited by change of conditions, such as a cooling rate, agitating speed, and cooling temperature, the crystal structure, and crystal etc. changes remarkably, and affects filtration velocity and the yield of dewaxing oil. Especially, when ** low hydrocarbon oils were bright stock, since the wax crystal was detailed, in separation by filtration, a filtration-velocity fall, reduction of dewaxing oil yield, a pour point rise of the dewaxing oil by passage of a fine crystal, the blinding of a filter, etc. produced the trouble frequently. Although amelioration on various processes is performed for filtration velocity and improvement in dewaxing oil yield, the approach of being easy actuation and adding a delow assistant to the big approach of effectiveness is enforced. By the delow method of a self-cooling type like especially a propane delow, it has been made indispensable to add a delow assistant.

[0006] The technique of the former following is a well-known technique at the delow assistant used for the delow approach. The effectiveness by mixed use with an ethylene vinyl acetate copolymerization object, poly alkyl acrylate, or poly alkylmetaacrylate is indicated by JP,45-15379,B, JP,49-26922,B, and JP,54-11104,A. The use **** effectiveness of mixing with an alkyl naphthalene condensate or poly alkylmetaacrylate is indicated by JP,45-15379,A, JP,49-46361,B, and JP,53-129202,A. The use **** effectiveness of an alpha olefin polymer or the copolymer of an alpha olefin and vinyl acetate is indicated by JP,53-121804,A and JP,53-121803,A. The use **** effectiveness of poly alkyl acrylate is indicated by JP,40-4210,A, JP,54-123102,A, JP,57-30792,A, and JP,7-316567,A. The use **** effectiveness of a polyvinyl pyrrolidone is indicated by JP,55-89392,A. The use **** effectiveness of the copolymer of fumaric-acid dialkyl and vinyl acetate is indicated by JP,60-217218,A and JP,61-247793,A. In JP,7-116454,B, it has the alkyl chain length of 10-26 carbon numbers, and has the alkyl chain length of the poly alkyl acrylate of number average molecular weight 3,000-500,000, and 10-20 carbon numbers in it, and use by mixing of number average molecular weight 5,000 - 20,000 poly alkylmetaacrylate is indicated.

[0007] The use as a delow assistant of the copolymerization object of a compound (reactant monomer) and vinyl acetate with a reactant double bond is shown by JP,49-26922,B, JP,54-11104,A, JP,53-121804,A, JP,53-121803,A, JP,60-217218,A, and JP,61-247793,A among these conventional techniques. Heat etc. may decompose and the compound with a vinyl acetate radical may generate an acetic acid. As for an acetic acid, iron may serve as a source [as opposed to / a ** sake / equipment in corrosive] of anxiety to metals, such as SUS, from the first.

[0008] Moreover, the use as a delow assistant of an alkyl naphthalene condensate is shown by JP,45-15379,A and JP,49-46361,B. Since an alkyl naphthalene condensate generally uses chlorinated paraffin as a raw material and it is obtained by the Friedel Crafts reaction, it cannot be said that there is [the amount of / which is contained in this / chlorine] nothing. A chlorine free-lancer's product is strongly desired increasingly in all fields in recent years.

[0009] Furthermore, in JP,7-116454,B, although 16 or more carbon numbers of the alkyl group part of poly alkyl acrylate are 50% or more, if the amount of mixing of poly alkyl acrylate increases comparatively in this way, the own pour point of an assistant will become high and handling will become difficult. Moreover, not much sufficient effectiveness was not acquired in a propane delow.

[0010] In addition, in the use as a delow assistant of poly alkyl (meta) acrylate given in the conventional technique, it cannot say that it is enough to a light system, a heavy system, and the ** low hydrocarbon oils of all bright stock, but the delow approach which used the still more effective assistant is searched for.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The problem which this invention tends to solve is by the delow approach of having used the delow assistant indicated with the conventional technique for the demerits (for the product at the time of decomposition to corrode [containing chlorine,] equipment) which there is no versatility by the class of ** low hydrocarbon oil, or these compounds cannot avoid on manufacture on structure to exist. that is, effectiveness be independently accept in all light systems , the heavy systems , and bright stock ** low hydrocarbon oils , and use of the reactant monomer / vinyl acetate copolymerization object which may separate a low-molecular acid will be needed at the time of the alkyl naphthalene condensate which cannot avoid contain a manufacture top chlorine compound for this reason , or decomposition on structure in use of the delow approach , for example , poly alkyl (meta) acrylate , of having use the assistant of the conventional technique , or such mixture .

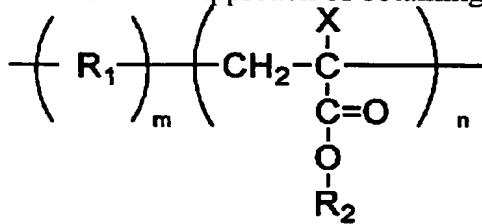
[0012]

[Means for Solving the Problem] this invention person reached this invention, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to solve the problem of these above. That is, in the solvent delow method, the light system of the delow approach of having used the delow assistant of a publication for this invention is [as opposed to / from the first / all ** low hydrocarbon oils, such as a heavy system and bright stock,] effective. getting it blocked -- it is based on discovery that filtration velocity and dewaxing oil yield can be raised. Since the delow assistant furthermore used by this invention approach is generally compounded considering an olefin and an alkyl (meta) acrylic rate as a raw material, even if a part for chlorine should not be contained but heat etc. should decompose, the low molecular weight compound which separates on structure is alkanol, and it can be said that there is almost corrosive [no / over equipment].

[0013] The delow approach of this invention is the solvent delow method for having used the delow assistant. as a solvent -- ordinary temperature -- gaseous hydrocarbons (a propane and a propylene --) the delow approach which uses butane, a butene, etc., and ketones (an acetone --) The delow approach which uses the mixture, such as a methyl ethyl ketone (MEK) and methyl isobutyl ketone (MIBK), It is the delow approach which uses a delow assistant in the delow approach which uses aromatic hydrocarbon (benzene, toluene, xylene, etc.), the delow approach which uses mixture (MEK/toluene, an acetone/benzene, etc.) with ketones and aromatic hydrocarbon.

[0014] This invention dissolves a ** low hydrocarbon oil and a delow assistant in a delow solvent, removes the wax

which the wax was deposited by cooling and deposited by the liquid / the solid-state separation approach, and relates to the delow approach characterized by using the block or random copolymer shown by ** 1 among the delow assistants used for the delow approach of obtaining dewaxing oil as a delow assistant.



** 1

Among a formula, in X, a hydrogen atom or a methyl group, and R1 show a carbon number 2 thru/or the hydrocarbon group of 4, and R2 shows the integer of a carbon number 1 thru/or the hydrocarbon group of 22, m and n1, or 60,000. [0015] Ethylene, a propylene radical, and a butylene radical can be considered as an example of R1. As an example of R2, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, A pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, a nonyl radical, a decyl group, An undecyl radical, the dodecyl, a tridecyl radical, a tetradecyl radical, a pentadecyl group, A hexadecyl radical, a heptadecyl radical, an octadecyl radical, a nona decyl group, A ray KOSHIRU radical, a DOKOSHIRU radical, ethylene, a pro PIRENN radical, a butylene radical, A pentene radical, a hexylene radical, a heptylene radical, an octylene radical, a nonylene group, A decylene radical, a dodecylene radical, a TORIDESHIREN radical, a tetra-decylene radical, a PENTA decylene radical, a hexa decylene radical, a hepta-decylene radical, an OKUTA decylene radical, a nona decylene radical, a ray KOSHIREN radical, a DOKOSHIREN radical, etc. can be considered.

[0016] Although R1 may be single, two or more hydrocarbon groups may be intermingled. For example, it is possible to have the copolymerization structure of ethylene and a propylene, the copolymerization structure of ethylene and a butylene, and the copolymerization structure of a propylene and a butylene, and it is also possible to have the copolymerization structure of ethylene, a propylene, and a butylene.

[0017] Similarly, as for X, the hydrogen atom and the methyl group may be intermingled by the single of a hydrogen atom or a methyl group. Moreover, even if single also about R2, two or more hydrocarbon groups may be intermingled. That is, it is also possible to have the copolymerization structure of acrylate and methacrylate where alkyl carbon numbers differ.

[0018] Furthermore, in ** 1, it is desirable for the range of m:n to be 3:1 thru/or 50:1. When molecular weight is large and the ratio of m is very large, the solubility to a **** low hydrocarbon oil or a delow solvent may get worse.

Moreover, as for the weight average molecular weight of the block shown by ** 1, or a random copolymer, it is desirable that it is 60,000 thru/or 1,500,000. When weight average molecular weight is smaller than 60,000, the engine performance as a delow assistant may be unable to be demonstrated, and when weight average molecular weight is larger than 1,500,000, the solubility to a **** low hydrocarbon oil or a delow solvent gets worse.

[0019] Moreover, the hydrocarbon group R1 in a formula 1 is a hydrogen atom preferably on real use, the hydrocarbon group R1 in a formula 1 is a hydrogen atom still more preferably, and R2 is the compound of an ethyl group. This compound is a copolymerization object of ethylene and ethyl acrylate, and on real use, since this compound is already produced on the commercial basis, the reason for being advantageous has it, it can obtain it, and is in the point that the physical properties of a product are stable. [comparatively cheap] This invention is characterized by using an assistant with the above-mentioned structure for the delow process of a ***** low hydrocarbon oil as a delow assistant.

[0020] In order to obtain the delow assistant used by this invention, there are various approaches. For example, there is an approach alkyl (meta) acrylate, or its mixture and carbon number of 1 thru/or 22 copolymerize and obtain [the carbon number of an alkyl group] the olefin of 2 thru/or 4 or its mixture with a general catalyst. "EVAFLEX EEA" made from Mitsui DEYUPOMPORIKEMIKARU, the Nippon Unicar "NUC copolymer EEA", etc. are one especially of ethylene ethyl acrylate copolymerization objects (EEA) as a commercial item.

[0021] Although it is useful to carry out the copolymerization object of the ester of a compound and an acrylic acid (meta) with the hydrocarbon group and hydroxyl group of an olefin and the carbon number to wish in order to control the carbon number of R2 (hydrocarbon group) of the compound shown by ** 1, it is possible to also make it change with ester exchange reactions with alcohol with the carbon number expected above EEA. For example, when setting the carbon number of a hydrocarbon group R to 18, by the approach of the existing technique, the ester interchange of EEA and the stearyl alcohol can be carried out, and they can also be obtained.

[0022] In order that handling may carry out as [easily], as for the macromolecule obtained by the above, it is desirable

to dilute with mineral oil without reactivity with a delow assistant etc. to 10 - 80% of concentration.

[0023] It is also desirable for especially limitation not to be carried out if the addition approach of the delow assistant about this invention is dissolved in homogeneity into the ** low hydrocarbon oil before cooling, but to dissolve beforehand into a delow solvent in respect of working efficiency. In addition, the delow assistant about this invention may add other delow assistants in the range which does not spoil the effectiveness of this invention. As what is considered that concomitant use is possible on the delow engine performance (at filtration velocity and point of the improvement in dewaxing oil yield), the copolymer of the poly alkyl bitter taste rate, poly alkyl methacrylate, alkyl acrylate, and alkyl methacrylate, an alkyl naphthalene condensate, ethylene, the copolymerization object of vinyl acetate, etc. can be considered. Poly alkyl (meta) acrylate is especially useful at the point of not separating a low-molecular acid at the time of decomposition, excluding a part for chlorine. Furthermore, by 6 thru/or 22, weight average molecular weight raises the thing of 60,000 thru/or 1,500,000 to do for the poly alkyl (meta) acrylate concomitant use as compared with the time of using it by the compound independent of the structure which showed the yield of the filterability and dewaxing oil at the time of solid liquid separation by ** 1 in many cases, and the compound of structure and the carbon number of an alkyl group which were shown by ** 1 can recommend.

[0024]

[Embodiment of the Invention] A ** low hydrocarbon oil is melted to a delow solvent, and the delow assistant of this invention is added, and it is made homogeneity and heats. Subsequently, the slurry which cools mixture to predetermined temperature and which consists of a deposit wax, dewaxing oil, a delow solvent, and a delow assistant in this cooling is made to generate, subsequently filtration performs wax separation for a slurry, and dewaxing oil is obtained by removing a delow solvent. The filtration velocity at this time and dewaxing oil yield were measured, and the engine performance of a delow assistant was evaluated.

[0025]

[Example] Although an example, the example of a comparison, a test method, the example of use, and the example of comparison use are raised to below and this invention is explained to it, this invention is not limited to these examples, the example of a comparison, a test method, the example of use, and the example of comparison use.

[0026] Although the use as a delow assistant "EVAFLEX EEA" by the example 1 Mitsui DEYUPON poly chemical company was the delow approach of the generic claim of this invention, in order to make handling easy, it was made into the assistant (A) which uses the dissolved thing which is set to 10:90 (mineral oil : "EVAFLEX EEA") by the weight ratio for the mineral oil of neutral 100 grade by this invention approach.

[0027] Although the "NUC copolymer EEA" by example 2 Nippon Unicar was the matter of the generic claim of this invention, in order to make handling easy, it was taken as the assistant (B) which uses what was dissolved in mineral oil so that it might be set to 10:90 (mineral oil : "the NUC copolymer EEA") by the weight ratio by this invention approach.

[0028] Example 3 Mitsui Du Pont poly chemical ** "EVAFLEX EEA" was dissolved so that it might be set to 10:90 (mineral oil : "EVAFLEX EEA") by the weight ratio into mineral oil, stearyl alcohol was added, and the ester exchange reaction was performed, removing ethanol at pressure 0.01kPa and temperature of 230 degrees C. It considered as the assistant (C) which uses the compound obtained by this actuation by this invention approach.

[0029] The carbon number 12 of example of comparison 1 alkyl group thru/or the 18 (12= C24 mass %, 14= C23 mass %, 16= C27 mass %, 18= 25% of C) alkylmetaacrylate 50 section, and the mineral oil 50 section are put into the flask equipped with stirring equipment, nitrogen entrainment tubing, the thermometer, and the capacitor, a nitrogen purge is fully performed for 3 hours, an initiator is added, and it heats at 100 degrees C, and ripes at this temperature for 8 hours. The poly alkyl methacrylate of weight average molecular weight 400,000 was obtained. It considered as the assistant (D) of a comparison of the compound obtained by this actuation.

[0030] Chlorinated paraffin and naphthalene were supplied into the example of comparison 2 reaction container, it heated at 60-65 degrees C, and the anhydrous chlorination aluminum which is a catalyst was continuously dropped there in 30 minutes. Although hydrochloric acid gas was generated violently and it reacted when several minutes were taken after addition, steam was introduced in 5 hours after catalyst dropping, and the catalyst was made to decompose. It washed well in 5% water solution of ******, warm water, and 1% sodium-hydrogencarbonate water solution until it added toluene and aluminum ion was lost. The water which remains carried out azeotropy dehydration with toluene, was removed, and was changed into the anhydrous condition. It was made to react for 2 hours, adding ethylenediamine 0.5% and making it flow back in the boiling point of toluene, since some organic chlorine was contained at this time. Then, it rinsed until it cooled and became neutrality, and the alkyl naphthalene condensate of average molecular weight 40,000 was obtained by distilling out toluene. It considered as the assistant (E) of a comparison of the compound obtained by this actuation.

[0031] The ***** low hydrocarbon oil (a light system, a heavy system, bright stock) was heated and dissolved in normal hexane (they are 3.5 times to a ** low hydrocarbon oil) at 50 degrees C, and it cooled to -40 degrees C by part for cooling rate/of 2 degrees C, adding and stirring the delow assistant compounded above there. the slurry which consists of a wax, normal hexane, dewaxing oil, and a delow assistant after that -- BUFUNA with a jacket -- the funnel was made to circulate through a -40-degree C refrigerant, and 600mmHg performed filtration under reduced pressure at -40 degrees C. Time amount when the amount of filtrates is set to 50ml at this time was measured, and it asked for filtration velocity from the following formula. Moreover, it removed by carrying out the reduced pressure topping of the obtained filtrate and the normal hexane which the wax after filtration contains respectively by the evaporator, each weight was measured, and it asked for dewaxing oil yield from the following formula.

The formula of filtration velocity (ml/s-cm²)

[Equation 1]

$$\frac{50 \text{ (ml)}}{\text{ろ液が } 50 \text{ ml 滴まるまでの時間 (s)} \times \text{有効ろ過面積 (cm}^2\text{)}} = \text{ろ過速度}$$

The formula of dewaxing oil yield (mass %)

[Equation 2]

$$\frac{\text{ノルマルヘキサン除去後のろ液質量} \times 100}{\text{ノルマルヘキサン除去後のろ液質量} + \text{ノルマルヘキサン除去後のワックス質量}} = \text{脱ロウ油收率}$$

[0032] Made it add and dissolve, respectively, and add normal hexane 700ml to a light system, a heavy system, and 200g of bright-stock ** low hydrocarbon oils further, and it was made to dissolve in them, warming (Assistant A) 5g used by this invention approach acquired in the example of use 1 example 1, and examined according to the test method. That is, it examined by setting the addition of the assistant A used by this invention approach to a light system, a heavy system, and a bright-stock ** low hydrocarbon oil as 2.5 mass % (it being 0.25% by the pure part conversion as an assistant of an invention), respectively.

[0033] Made it add and dissolve, respectively, and add normal hexane 700ml to a light system, a heavy system, and 200g of bright-stock ** low hydrocarbon oils further, and it was made to dissolve in them, warming (Assistant B) 5g used by this invention approach acquired in the example of use 2 example 2, and examined according to the test method. That is, it examined by setting the addition of the assistant B used by this invention approach to a light system, a heavy system, and a bright-stock ** low hydrocarbon oil as 2.5 mass % (it being 0.25% by the pure part conversion as an assistant of an invention), respectively.

[0034] Made it add and dissolve, respectively, and add normal hexane 700ml to a light system, a heavy system, and 200g of bright-stock ** low hydrocarbon oils further, and it was made to dissolve in them, warming (Assistant C) 5g used by this invention approach acquired in the example of use 3 example 3, and examined according to the test method. That is, it examined by setting the addition of the assistant C used by this invention approach to a light system, a heavy system, and a bright-stock ** low hydrocarbon oil as 2.5 mass % (it being 0.25% by the pure part conversion as an assistant of an invention), respectively.

[0035] Made it add and dissolve, respectively, and add normal hexane 700ml to a light system, a heavy system, and 200g of bright-stock ** low hydrocarbon oils further, and it was made to dissolve in them, warming (Assistant D) 0.4g of the comparison obtained in 3g and the example 1 of a comparison in the assistant (A) used by this invention approach acquired in the example of use 4 example 1, and examined according to the test method. That is, it is the addition of the assistant (A) used by this invention approach to a light system and a heavy system bright-stock ** low hydrocarbon oil, respectively, 1.5 mass % (it is the pure part conversion as an assistant used by this invention approach, and is 0.15%) It examined by setting a comparative assistant D addition as 0.2 mass % (it being 0.1% by the pure part conversion as a comparative assistant) to a light system, a heavy system, and a bright-stock ** low hydrocarbon oil, respectively.

[0036] Made it add and dissolve, respectively, and add normal hexane 700ml to a light system, a heavy system, and 200g of bright-stock ** low hydrocarbon oils further, and it was made to dissolve in them, warming (Assistant D) 0.4g of the comparison obtained in (Assistant B) 3g and the example 1 of a comparison which are used by this invention approach acquired in the example of use 5 example 2, and examined according to the test method. That is, it is the addition of the assistant B used by this invention approach to a light system, a heavy system, and a bright-stock ** low hydrocarbon oil, respectively, 1.5 mass % (it is the pure part conversion as an assistant used by this invention approach, and is 0.15%) It examined by setting a comparative assistant D addition as 0.2 mass % (it being 0.1% by the pure part conversion as a comparative assistant) to a light system, a heavy system, and a bright-stock ** low hydrocarbon oil, respectively.

[0037] Made it add and dissolve, respectively, and add normal hexane 700ml to a light system, a heavy system, and

200g of bright-stock ** low hydrocarbon oils further, and it was made to dissolve in them, warming (Assistant D) 0.4g of the comparison obtained in (Assistant C) 3g and the example 1 of a comparison which are used by this invention approach acquired in the example of use 6 example 3, and examined according to the test method. That is, it is the addition of the assistant C used by this invention approach to a light system, a heavy system, and a bright-stock ** low hydrocarbon oil, respectively, 1.5 mass % (it is the pure part conversion as an assistant used by this invention approach, and is 0.15%) It examined by setting a comparative assistant (D) addition as 0.2 mass % (it being 0.1% by the pure part conversion as a comparative assistant) to a light system, a heavy system, and a bright-stock ** low hydrocarbon oil, respectively.

[0038] Made it add and dissolve, respectively, and add normal hexane 700ml to a light system, a heavy system, and 200g of bright-stock ** low hydrocarbon oils further, and it was made to dissolve in them, warming (Assistant D) 1g of the comparison obtained in the example 1 of example of comparison use 1 comparison, and examined according to the test method. That is, it examined by setting the addition of a comparative assistant (D) as 0.5 mass % (it being 0.25% by the pure part conversion as a comparative assistant) to a light system, a heavy system, and a bright-stock ** low hydrocarbon oil, respectively.

[0039] Made it add and dissolve, respectively, and add normal hexane 700ml to a light system, a heavy system, and 200g of bright-stock ** low hydrocarbon oils further, and it was made to dissolve in them, warming (Assistant E) 0.5g of the comparison obtained in the example 2 of example of comparison use 2 comparison, and examined according to the test method. That is, it examined by setting the addition of the comparative assistant E as 0.25 mass % (it being 0.25% by the pure part conversion as a comparative assistant) to a light system, a heavy system, and a bright-stock ** low hydrocarbon oil, respectively.

[0040] Made it add and dissolve, respectively, and add normal hexane 700ml to a light system, a heavy system, and 200g of bright-stock ** low hydrocarbon oils further, and it was made to dissolve in them, warming 0.3g of assistants E of the comparison obtained in 0.4g and the example 2 of a comparison in the assistant (D) of the comparison obtained in the example 1 of example of comparison use 3 comparison, and examined according to the test method. That is, the addition of a comparative assistant (D) was examined to the light system, the heavy system, and the bright-stock system ** low hydrocarbon oil by setting it as 0.15 mass % (it being 0.15% by the pure part conversion as a comparative assistant) to a light system, a heavy system, and a bright-stock ** low hydrocarbon oil, respectively in the addition of the assistant E of 0.2 mass % (it is 0.1% by the pure part conversion as a comparative assistant), and a comparison, respectively.

[0041] It examined about the light system, the heavy system, and the bright-stock ** low hydrocarbon oil, without using example of comparison use 4 assistant.

[0042] The result of the trial performed in the examples 1-6 of use of the more than which receives a light system ** low hydrocarbon oil, and the examples 1-4 of comparison use The result of the trial which performed the result of the trial performed in the examples 1-6 of use of the more than which receives a heavy system ** low hydrocarbon oil, and the examples 1-4 of comparison use to Table 2 in the examples 1-6 of use of the more than which receives a bright-stock system ** low hydrocarbon oil, and the examples 1-4 of comparison use was shown in Table 1 in Table 3.

[0043]

[Table 1]

ライト系含ロウ炭化水素油に対する脱ロウ性能

	脱ロウ助剤	添加量(有効成分換算)(%)	ろ過速度(ml/s*cm ²)	脱ロウ油収率(%)
使用例1	A	A=0.25	1.5	55
使用例2	B	B=0.25	1.5	55
使用例3	C	C=0.25	1.5	55
使用例4	A/D	A:D=0.15:0.10	1.7	56
使用例5	B/D	B:D=0.15:0.10	1.6	56
使用例6	C/D	C:D=0.15:0.10	1.6	56
比較使用例1	D	D=0.25	1.0	49
比較使用例2	E	E=0.25	1.5	54
比較使用例3	E/D	E:D=0.15:0.10	1.9	52
比較使用例4	無添加	—	0.5	46

[0044]

[Table 2]

ヘビー系含ロウ炭化水素油に対する脱ロウ性能

	脱ロウ助剤	添加量(有効成分換算)(%)	ろ過速度(ml/s*cm ²)	脱ロウ油収率(%)
使用例1	A	A=0.25	0.9	55
使用例2	B	B=0.25	0.8	55
使用例3	C	C=0.25	0.8	55
使用例4	A/D	A:D=0.15:0.10	2.0	58
使用例5	B/D	B:D=0.15:0.10	1.7	57
使用例6	C/D	C:D=0.15:0.10	1.2	58
比較使用例1	D	D=0.25	0.6	52
比較使用例2	E	E=0.25	0.7	52
比較使用例3	E/D	E:D=0.15:0.10	0.9	58
比較使用例4	無添加	—	0.1	45

[0045]

[Table 3]

ライトストック含ロウ炭化水素油に対する脱ロウ性能

	脱ロウ助剤	添加量(有効成分換算) (%)	ろ過速度 (ml/s*cm ²)	脱ロウ油 収率(%)
使用例 1	A	A = 0.25	0.8	57
使用例 2	B	B = 0.25	0.7	57
使用例 3	C	C = 0.25	0.7	56
使用例 4	A/D	A : D = 0.15 : 0.10	1.1	58
使用例 5	B/D	B : D = 0.15 : 0.10	1.0	58
使用例 6	C/D	C : D = 0.15 : 0.10	1.0	57
比較使用例 1	D	D = 0.25	0.2	50
比較使用例 2	E	E = 0.25	0.1	48
比較使用例 3	E/D	E : D = 0.15 : 0.10	0.8	51
比較使用例 4	無添加	—	ろ過不能	—

[0046]

[Effect of the Invention] If the delow assistant of this invention article is used in a delow process so that more clearly than Tables 1-3, as compared with the time of not adding a delow assistant, filtration velocity is sharply improvable. Although the assistant which uses filtration velocity by the assistant and this invention approach of the conventional technique to a light system ** low hydrocarbon oil is almost equivalent, dewaxing oil yield improves sharply. Moreover, to a heavy system ** low hydrocarbon oil and a bright-stock ** low hydrocarbon oil, filtration velocity and dewaxing oil yield are sharply improved as compared with the assistant of the conventional technique. This is the effectiveness according to rank by this invention article.

[Translation done.]